

### ⑪ 特許出願公開

## 昭59—12952

発明の数 4  
審査請求 未請求

(全 19 頁)

⑦④代 理 人 弁理士 前田純博

松山市北吉田町77番地帝人株式

ここで  $A$  は下配式 (II)-a

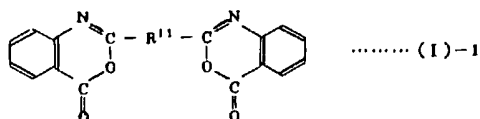
- り、そして  $n$  が 1, 2 又は 3 である、特許請求の範囲第 1 項の組成物。
3. 環状イミノエステルを表わす上記式 (I) において、 $R^1$  が 2 箇の芳香族炭化水素残基である、特許請求の範囲第 1 項の組成物。
4. 環状イミノエステルを表わす上記式 (I) において、 $R^1$  が 2 本の結合手が最も離れた位置から出ている 2 箇の芳香族炭化水素残基である、特許請求の範囲第 1 項の組成物。
5. 上記環状イミノエステルを重合体 100 重量部に対し 0.05 ~ 5 重量部含有する、特許請求の範囲第 1 項の組成物。
6. 上記環状イミノエステルを重合体 100 重量部に対し 0.1 ~ 3 重量部含有する、特許請求の範囲第 1 項の組成物。
7. 上記重合体組成物の重合体が熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂又は弾性体の未硬化物である、特許請求の範囲第 1 項の組成物。
8. 熱可塑性樹脂がポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエーテル又はポリスルホンである、特許請求の範囲第 1 項の組成物。
9. 熱硬化性樹脂がフェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂である、特許請求の範囲第 7 項の組成物。
10. 弾性体の未硬化物が天然ゴム又は合成ゴムである、特許請求の範囲第 7 項の組成物。
11. 上記式 (I) 又は上記式 (II) で表わされる環状イミノエステルから選ばれる少なくとも 1 種の化合物を、紫外線による劣化を遅延もしくは防止する必要がある重合体成形品に、未反応の形態で該劣化を遅延もしくは防止することに有効含量で施用することを特徴とする、該重合体成形品を紫外線から保護する方法。
12. 上記重合体成形品が実質的に線状の重合体又は架橋された重合体から成る、特許請求の範囲第 11 項の方法。
13. 上記実質的に線状の重合体が熱可塑性である、特許請求の範囲第 11 項の方法。
14. 上記実質的に線状の重合体がポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエーテル又はポリスルホンである、特許請求の範囲第 12 項又は第 13 項の方法。
15. 上記架橋された重合体が熱硬化性樹脂の硬化体又は硬化された弾性体である、特許請求の範囲第 13 項の方法。
16. 上記熱硬化性樹脂がフェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、又は不飽和ポリエステル樹脂である、特許請求の範囲第 15 項の方法。
17. 上記硬化された弾性体が天然ゴム又は合成ゴムの硬化体である、特許請求の範囲第 15 項の方法。
18. 上記環状イミノエステルの上記重合体成形品に対する施用を、該重合体成形品の重合体中に予め該環状イミノエステルを未反応の形態で配合せしめておくことによつて行なう、特許請求の範囲第 11 項の方法。
19. 上記環状イミノエステルの上記重合体成形品に対する施用を、該重合体成形品の表面に該環状イミノエステルを含む被膜を形成せしめることによつて行なう、特許請求の範囲第 11 項の方法。
20. 上記環状イミノエステルを重合体成形品の重合体 100 重量部に対し 0.05 ~ 5 重量部で施用する、特許請求の範囲第 11 項の方法。
21. 上記式 (I) 又は上記式 (II) で表わされる環状イミノエステルから選ばれる少なくとも 1 種の化合物を未反応の形態で施用された重合体成形品で、紫外線により望ましくない影響を受ける対象物を紫外線から実質的に遮断することを特徴とする、該対象物を紫外線から保護する方法。
22. 上記重合体成形品が可視光に対し実質的に透明ないし半透明である、特許請求の範囲第 21 項の方法。
23. 上記重合体成形品が面状体又は中空体である、特許請求の範囲第 21 項の方法。

る、特許請求の範囲第 2 2 項の方法。

24. 上記重合体成形品が重合体 1 0 0 重量部に対し 11.0 5 ~ 5 重量部で該環状イミノエステルを施用されている、特許請求の範囲第 2 1 項の方法。

25. 上記式 (I) 又は上記式 (II) で表わされる環状イミノエステルの紫外線吸収剤としての使用。

26. 上記環状イミノエステルが下記式 (I)-1



ここで、 $R^{11}$  は 2 価の芳香族炭化水素残基である、

で表わされる化合物である、特許請求の範囲第 2 5 項の使用。

27. 上記式 (I)-1 において、 $R^{11}$  が 2 本の結合手が最も離れた位置から出ている 2 価の芳香族炭化水素残基である、特許請求の範囲第 2 6

果菜類、葉菜類、根菜類などの各種野菜に発生する菌核病菌；ポトリアイス菌、炭素病菌、つる枯病菌、黒カビ病菌、斑点病菌等のカビ類の繁殖と紫外線との間に密接な関係があり、ある波長の紫外線の完全遮断条件下ではこれらカビ類は繁殖しないことが明らかにされている。

それ故、屋外で使用される有機材料例えば樹脂成形品、或いは紫外線遮蔽を要する分野に用いられる透明な有機材料或いは無機材料に、紫外線吸収剤を分散含有させることが通常行なわれている。

かかる紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系あるいはヒドロキノン系化合物類が知られておりまたよく使用されている。

しかしながら、これらの紫外線吸収剤は熱あるいは酸化に対する安定性が必ずしも充分でないものが多く、また高温例えば 2 0 0 °C 以上の温度で昇華したりあるいは使用時に材料表面にブリードアウトしたりする欠点のあるものも多

項の使用。

28. 上記式 (I)-1 において、 $R^{11}$  が p-フェニレン、p,p'-ビフェニレン又は 2,6-ナフチレンである、特許請求の範囲第 2 6 項又は第 2 7 項の使用。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な紫外線吸収剤を用いる紫外線からの保護に関する。更に詳しくは、環状イミノエステルを新規な紫外線吸収剤として含有して成る光安定化重合体組成物、および該環状イミノエステルを紫外線吸収剤として、紫外線によつて弱ましくない影響を受ける対象物を保護する方法に関する。

有機材料例えば合成樹脂、天然樹脂、ゴム、油脂塗料、インキ、染料等は一般に紫外線に対して敏感であり、その多くのものはその作用により劣化、分解を起こし、その結果色変化、機械的強度変化等を引き起し、長期の使用に耐え得ない。また最近になつてある種の植物病原菌例えば稲を枯らすイモチ病菌、ごま斑枯病菌；

い。

それ故、本発明の目的は、従来知られている紫外線吸収剤とは全く異なる構造を有する新規な紫外線吸収剤を提供することにある。

本発明の他の目的は、熱あるいは酸化に対する安定性に秀れた新規な紫外線吸収剤を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、高温例えば 2 0 0 °C 以上の温度でも昇華性が十分に小さく、また種々の重合体と優れた相溶性を有する新規な紫外線吸収剤を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、高い溶解能力を持つ種々の重合体と、該重合体が溶解している高い温度で確実に溶解混合し得、従つて高い溶解能力を持つ重合体に所定量で均一に分散含有させることが可能な、耐熱性および相溶性に秀れ且つ昇華性の小さな新規な紫外線吸収剤を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、それを含有する重合体から使用時にブリードアウトすることが実

質的に問題とならない、重合体との相溶性に優れた新規な紫外線吸収剤を提供することにある。  
本発明の更に他の目的は、上記新規な紫外線吸収剤として特定の環状イミノエステル化合物を提供することにある。

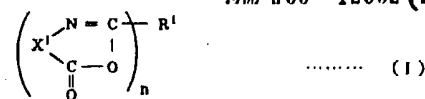
本発明の更に他の目的は、特定の環状イミノエステルを紫外線吸収剤として含有する、光安定化重合体組成物を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、重合体成形品に特定の環状イミノエステルを施用し、該重合体を紫外線による劣化から保護する方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、特定の環状イミノエステルを施用した重合体成形品によつて、紫外線から保護する必要がある対象物を紫外線から隔離する方法を提供することにある。

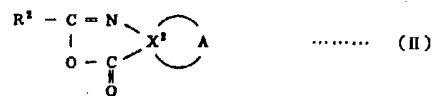
本発明の更に他の目的および利点は以下の説明から明らかとなる。

かかる本発明の目的および利点は、本発明によれば、第一に、下記式 (I)



ここで、 $\text{X}^1$ は、上記式に表わされた $\text{X}^1$ からの2本の結合手が1位、2位の位置関係にある、2価の芳香族残基であり； $n$ は1、2又は3であり； $\text{R}^1$ は $n$ 価の炭化水素残基で、これは更にヘテロ原子を含有していてもよい、又は $\text{R}^1$ は $n=2$ のとき直接結合であることができる、

および下記式 (II)

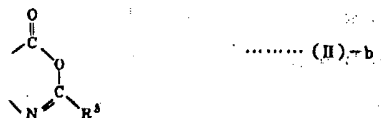


ここでAは下記式 (II)-a



で表わされる基であるか又は、

下記式 (II)-b



で表わされる基であり；

$\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は同一もしくは異なり一価の炭化水素残基であり；

$\text{X}^2$ は四価の芳香族残基で、これは更にヘテロ原子を含有していてもよい、

で表わされる環状イミノエステルから選ばれる少なくとも1種の化合物を、未反応の形態で且つ紫外線吸収剤として含有して成る、光安定化組成物、によつて達成される。

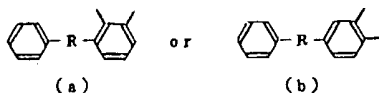
上記式 (I) および式 (II) で表わされる環状イミノエステルに包含される数多くの化合物は、末端に水酸基を有する芳香族ポリエステルの分子鎖結合剤として知られている（米国特許第4,291,152号明細書）。また、上記式 (I) で

表わされる環状イミノエステルのうち、上記式 (I) において $\text{R}^1$ がフェニル又は置換フェニル、 $\text{X}^1$ がオルトフェニレンそして $n=1$ である幾つかの化合物およびそれらの合成法が知られている（例えば、ケミカル・アブストラクト vol. 65, 1966年, 15371d）。

それ故、これらの先行技術は本発明において用いられる上記式 (I) および式 (II) の化合物およびその合成法に関し本明細書に文献として引用される。

上記一般式 (I) 中、 $\text{X}^1$ は式 (I) に表わされた $\text{X}^1$ からの2本の結合手が1位、2位の位置関係にある、2価の芳香族残基であり； $n$ は1、2又は3であり； $\text{R}^1$ は $n$ 価の炭化水素残基で、これは更にヘテロ原子を含有していてもよい、又は $\text{R}^1$ は $n=2$ のとき直接結合であることもできる。

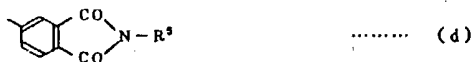
$\text{X}^1$ としては、好ましくは例えば1,2-フェニレン、1,2-ナフチレン、2,3-ナフチレン、下記式



ここで、R は  $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_n-$  又は  $-C(CH_3)_2-$  である、で表わされる基を挙げることができる。これらのうち、特に 1,2-フェニレンが好ましい。

X<sup>1</sup> について例示した上記芳香族残基は、例えば炭素数 1~10 のアルキル例えばメチル、エチル、プロピル、ヘキシル、デシル等；炭素数 6~12 のアルール例えばフェニル、ナフチル等；炭素数 5~12 のシクロアルキル例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等；炭素数 8~20 のアラキル例えばフェニルエチル；炭素数 1~10 のアルコキシ例えばメトキシ、エトキシ、デシルオキシ等；ニトロ；ハロゲン例えば塩素、臭素等；炭素数 2~10 のアシル例えばアセチル、プロポニル、ベンゾイル、デカノイル等、などの置換基で置換されていてもよい。

R<sup>1</sup> は n 価（但し、n は 1、2 又は 3 である）



ここで R<sup>2</sup> は炭素数 1~10 のアルキル基、フェニル基又はナフチル基である、

で表わされる基、下記式 (e)



ここで、R<sup>3</sup> および R<sup>4</sup> の定義は上記に同じであり、R<sup>3</sup> は水素原子又は R<sup>3</sup> に定義された基のいずれかである、

で表わされる基、又は下記式 (f)



ここで、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> の定義は上記に同じであり、R<sup>5</sup> は水素原子又は R<sup>5</sup> に定義された基のいずれかである、

で表わされる置換された脂肪族残基又は芳香族残基を挙げることができる。

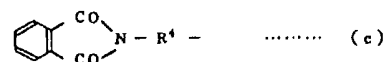
また、上記 1 価の炭化水素残基としては、第

の炭化水素残基であるか、又は n が 2 であるときに限り直接結合であることができる。

1 価の炭化水素残基（n = 1 の場合）としては、第一に、例えば炭素数 1~10 の未置換脂肪族基、炭素数 6~12 の未置換芳香族基、炭素数 5~12 の未置換脂環族基が挙げられる。

炭素数 1~10 の未置換脂肪族基としては例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、デシル等を、炭素数 6~12 の未置換芳香族基としては例えばフェニル、ナフチル、ビフェニル等を、炭素数 5~12 の未置換脂環族基としては例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等を挙げることができる。

又、上記一価の炭化水素残基としては、第二に、例えば下記式 (c)



ここで、R<sup>1</sup> は炭素数 2~10 のアルキレン、フェニレン又はナフチレンである、

で表わされる基、下記式 (d)

3 に、上記未置換の芳香族残基が例えば上記 X<sup>1</sup> を表わす芳香族残基の置換基として例示したと同じ置換基で置換されているものを挙げることができる。それ故、かかる置換基で置換された場合の例としては、例えばトリル、メチルナフチル、ニトロフェニル、ニトロナフチル、クロロフェニル、ベンゾイルフェニル、アセチルフェニル又はアセチルナフチル等を挙げることができる。

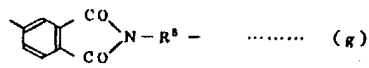
1 価の炭化水素残基としては、上記式 (c)、(d)、(e) 又は (f) で表わされる基、すなわち置換された脂肪族残基又は芳香族残基、特にそのうち置換された芳香族残基が好ましい。

2 価の炭化水素残基（n = 2 の場合）としては、第一に、例えば炭素数 2~10 の未置換の脂肪族残基、炭素数 6~12 の未置換の芳香族残基、炭素数 5~12 の未置換の脂環族残基が挙げられる。

炭素数 2~10 の未置換の脂肪族残基としては、例えばエチレン、トリメチレン、テトラメ

チレン、デカメチレン等を、炭素数6～12の未置換の芳香族炭素としては例えばフェニレン、ナフチレン、p,p'-ビフェニレン等を、炭素数5～12の未置換の脂環族炭素としては例えばシクロペンチレン、シクロヘキシレン等を挙げることができる。

又、上記2価の炭化水素残基としては、第2に、例えば下記式(g)



ここで、 $\text{R}^8$ は $\text{R}^8$ に定義された基のいずれかである、  
で表わされる基、又は下記式(h)



ここで、 $\text{R}^8$ の定義は上記に同じであり、 $\text{R}^9$ は $\text{R}^8$ に定義された基のいずれかであり、そして $\text{R}^{10}$ は $\text{R}^8$ に定義された基のいずれかである、  
で表わされる置換された脂肪族炭素又は芳香族

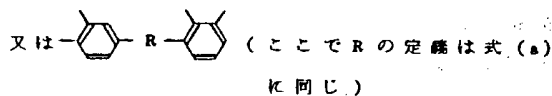
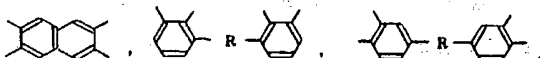
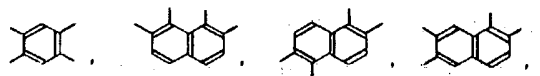
等を挙げることができる。

かかる芳香族炭素は、上記1価の芳香族炭素の置換基として例示したと同じ置換基で置換されていてもよい。

上記一般式(I)中、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は同一もしくは異なり1価の炭化水素残基であり、 $\text{X}^1$ は4価の芳香族炭化水素残基である。

$\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ としては、上記式(I)の説明において、 $n=1$ の場合の $\text{R}^1$ について例示したと同じ基を例として挙げることができる。

4価の芳香族炭化水素残基としては、例えば、



で表わされる基を挙げることができる。

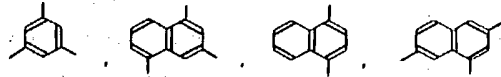
残基を挙げることができる。

また、上記2価の炭化水素残基としては、第3に、上記未置換の2価の芳香族炭素が、例えば上記 $\text{X}^1$ を表わす芳香族基の置換基として例示したと同じ置換基で置換されているものを挙げることができる。

$n$ が2の場合には、 $\text{R}^1$ としては、これらのうち直接結合又は上記第1～第3の群の未置換又は置換された2価の芳香族炭化水素残基が好ましく、特に、2本の結合手が最も離れた位置から出ている第1又は第3の群の未置換の又は置換された芳香族炭化水素残基が好ましく、就中p-フェニレン、p,p'-ビフェニレン又は2,6-ナフチレンが好ましい。

3価の炭化水素残基( $n=3$ の場合)としては、例えば炭素数6～12の芳香族炭素を挙げることができる。

かかる芳香族炭素としては、例えば



上記4価の芳香族炭素は、上記式(I)の説明において、 $\text{R}^1$ を表わす1価の芳香族炭素の置換基として例示したと同じ置換基で置換されていてもよい。

本発明において用いられる上記式(I)および式(II)で表わされる環状イミノエステルの具体例としては、例えば下記の化合物を挙げることができる。

#### 上記式(I)の化合物

##### $n=1$ の場合の化合物

2-メチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、

2-ブチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、

2-フェニル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、

2-(1-又は2-ナフチル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、

2-(4-ビフェニル)-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン、

2-p-ニトロフェニル-3,1-ベンゾ  
オキサジン-4-オン,

2-m-ニトロフェニル-3,1-ベンゾ  
オキサジン-4-オン,

2-p-ベンゾイルフェニル-3,1-ベン  
ゾオキサジン-4-オン,

2-p-メトキシフェニル-3,1-ベンゾ  
オキサジン-4-オン,

2-o-メトキシフェニル-3,1-ベンゾ  
オキサジン-4-オン,

2-シクロヘキシル-3,1-ベンゾオキサ  
ジン-4-オン,

2-p-(又はm-)フタルイミドフェニ  
ル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン,  
N-フェニル-4-(3,1-ベンゾオキサ  
ジン-4-オン-2-イル)フタルイミド,  
N-ベンゾイル-4-(3,1-ベンゾオキサ  
ジン-4-オン-2-イル)アニリン,  
N-ベンゾイル-N-メチル-4-(3,1-  
ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)

(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
2,2'-(2-メチル-p-フェニレン)ビス  
(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
2,2'-(2-ニトロ-p-フェニレン)ビス  
(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),

2,2'-(2-クロロ-p-フェニレン)ビス  
(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),

2,2'-(1,4-シクロヘキシレン)ビス  
(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),

N-p-(3,1-ベンゾオキサジン-4-  
オン-2-イル)フェニル, 4-(3,1-  
ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)

フタルイミド,

N-p-(3,1-ベンゾオキサジン-4-  
オン-2-イル)ベンゾイル, 4-(3,1-  
ベンゾオキサジン-4-オン-2-イル)

アニリン

#### n = 3 の場合の化合物

1,3,5-トリ(3,1-ベンゾオキサジン-  
4-オン-2-イル)ベンゼン,

アニリン,

2-[p-(N-フェニル, N-メチルカ  
ルボニル)フェニル]-3,1-ベンゾオキ  
サジン-4-オン

#### n = 2 の場合の化合物

2,2'-ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-  
オン),

2,2'-エチレンビス(3,1-ベンゾオキサ  
ジン-4-オン),

2,2'-テトラメチレンビス(3,1-ベンゾ  
オキサジン-4-オン),

2,2'-デカメチレンビス(3,1-ベンゾオ  
キサジン-4-オン),

2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾ  
オキサジン-4-オン),

2,2'-m-フェニレンビス(3,1-ベンゾ  
オキサジン-4-オン),

2,2'-(4,4'-ジフェニレン)ビス(3,1-  
ベンゾオキサジン-4-オン),

2,2'-(2,6又は1,5-ナフタレン)ビス

1,3,5-トリ(3,1-ベンゾオキサジン-  
4-オン-2-イル)ナフタレン,

2,4,6-トリ(3,1-ベンゾオキサジン-  
4-オン-2-イル)ナフタレン

#### 上記式(II)の化合物

2,8-ジメチル-4H,6H-ベンゾ(1,2-  
d; 5,4-d')ビス-(1,3)-オキサ  
ジン-4,6-ジオン,

2,7-ジメチル-4H,9H-ベンゾ(1,2-  
d; 4,5-d')ビス(1,3)-オキサジ  
ン-4,9-ジオン,

2,8-ジフェニル-4H,8H-ベンゾ(1,  
2-d; 5,4-d')ビス(1,3)-オキサ  
ジン-4,6-ジオン,

2,7-ジフェニル-4H,9H-ベンゾ(1,  
2-d; 4,5-d')ビス(1,3)-オキサ  
ジン-4,6-ジオン,

6,6'-ビス(2-メチル-4H,3,1-ベン  
ゾオキサジン-4-オン),

6,6'-ビス(2-エチル-4H,3,1-ベン

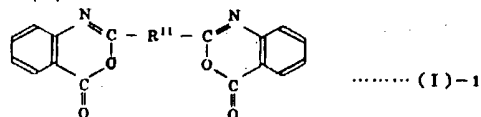
ゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-ビス(2-フェニル-4 H,3,1-ベン  
 ゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-メチレンビス(2-メチル-4 H,  
 3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-メチレンビス(2-フェニル-4 H,  
 3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-エチレンビス(2-メチル-4 H,3,  
 1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-エチレンビス(2-フェニル-4 H,  
 3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-ブチレンビス(2-メチル-4 H,3,  
 1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-ブチレンビス(2-フェニル-4 H,  
 3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-オキシビス(2-メチル-4 H,3,1-  
 ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-オキシビス(2-フェニル-4 H,3,  
 1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-スルホニルビス(2-メチル-4 H,

3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-スルホニルビス(2-フェニル-  
 4 H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-カルボニルビス(2-メチル-4 H,  
 3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,6'-カルボニルビス(2-フェニル-  
 4 H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 7,7'-メチレンビス(2-メチル-4 H,3,  
 1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 7,7'-メチレンビス(2-フェニル-4 H,  
 3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 7,7'-ビス(2-メチル-4 H,3,1-ベン  
 ゾオキサジン-4-オン),  
 7,7'-エチレンビス(2-メチル-4 H,3,  
 1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 7,7'-オキシビス(2-メチル-4 H,3,1-  
 ベンゾオキサジン-4-オン),  
 7,7'-スルホニルビス(2-メチル-4 H,  
 3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 7,7'-カルボニルビス(2-メチル-4 H,

3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,7'-ビス(2-メチル-4 H,3,1-ベン  
 ゾオキサジン-4-オン),  
 6,7'-ビス(2-フェニル-4 H,3,1-ベン  
 ゾオキサジン-4-オン),  
 6,7'-メチレンビス(2-メチル-4 H,3,  
 1-ベンゾオキサジン-4-オン),  
 6,7'-メチレンビス(2-フェニル-4 H,  
 3,1-ベンゾオキサジン-4-オン),

上記例示化合物のうち、上記式(I)の化合物、  
 より好ましくは  $n = 2$  の場合の上記式(I)の化  
 合物、特に好ましくは

下記式(I)-1



ここで、 $R^{II}$  は 2 価の芳香族炭化水素残基で  
 ある、

で表わされる化合物が有利に用いられる。

式(I)-1の化合物としては、就中 2,2'-p

p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン  
 -4-オン)、2,2'-(4,4'-ジフェニレン)  
 ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)お  
 よび 2,2'-(2,6-ナフタレン)ビス(3,1-  
 ベンゾオキサジン-4-オン)が好ましい。

本発明で用いられる上記式(I)および(II)で  
 表わされる環状イミノエステルが紫外線吸収剤  
 として、特に優れた耐熱性、酸化抵抗性を有す  
 る紫外線吸収剤として使用できることは従来全  
 く知られていなかった。

本発明によれば、上記環状イミノエステルは  
 種々の重合体に対し優れた相溶性を有し、該重  
 合体と混和されて光安定化重合体組成物を与え  
 る。

かかる重合体は、それ故、熱可塑性樹脂、熱  
 硬化性樹脂さらには弾性体の未硬化物(ゴム配  
 合物)であることができる。

熱可塑性樹脂は例えばポリエステル、ポリア  
 ミド、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポ  
 リエーテル又はポリスルホンであることができ



る。

熱硬化性樹脂は例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂又は不飽和ポリエステル樹脂であることができる。

また、弾性体の未硬化物は例えば天然ゴム又は合成ゴムであることができる。

上記の如き重合体はそれ自体公知であり、当業者によく知られている。

ポリエステルとしては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等を主たる酸成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール等を主たるグリコール成分とする芳香族ポリエステル例えばポリエチレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6-ナフタレート等を例示できる。

また、例えば上記と同じジカルボン酸を主たる酸成分とし、ハイドロキノン、レゾルシン、2,2-p-ヒドロキシフェニルプロパン等を主

(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン等の如きビスフェノール類に代表される芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体(例えばホスゲン、ジフェニルカーボネート等)との反応によつて製造される芳香族ポリカーボネートが好ましい。

前記ポリアミドとしては、アミノカルボン酸または相当するラクタムから導かれたホモポリアミド例えばナイロン-6、ナイロン-7、ナイロン-12等；脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンから導かれるホモポリアミド例えばナイロン-6,6、ナイロン-6,12等；芳香族ジカルボン酸(例えばテレフタル酸、イソフタル酸等)と脂肪族ジアミンまたは芳香族ジアミンから導かれるポリアミド；ビス-p-アミノシクロヘキシルメタンの如き脂環族アミンから導かれる脂環族ポリアミド等を挙げることができる。

また、ポリオレフィンとしては、例えばエチ

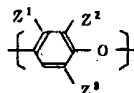
たるグリコール成分とし、必要により更にp-安息香酸を第三成分として成る全芳香族ポリエステル例えばイソフタル酸/ハイドロキノン/2,2-p-ヒドロキシフェニルプロパンの共重合体、テレフタル酸/イソフタル酸/2,2-p-ヒドロキシフェニルプロパンの共重合体、イソフタル酸/ハイドロキノン/p-安息香酸の共重合体、あるいは例えばテレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコール、テトラメチレングリコール等を低分子量グリコール成分としさらにポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(好ましくは平均分子量500~5000、より好ましくは600~4000)を高分子量グリコール成分として成る、ポリエステルエラストマー等を、同様に、例示できる。

かかるポリエステルは実質的に線状であつて、フィルム又は繊維形成能を有する範囲内(通常約0.5モル%以下の割合)で、3官能以上の化合物を共重合していてもよい。

前記ポリカーボネートとしては、2,2-ビス

レン、プロピレン、塩化ビニル、スチレン、メチルメタアクリレート等を主たる構成成分とするポリマー例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート等のホモポリマーあるいはアクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体(ABS樹脂)、メチルメタアクリレート/ブタジエン/スチレン共重合体(MBS樹脂)、アクリロニトリル/スチレン共重合体(AS樹脂)等の共重合体を挙げることができる。

ポリエーテルとしては、例えばオルトクレゾール、2,4-ジメチルフェノール等の縮合物の如き、一般に下記式

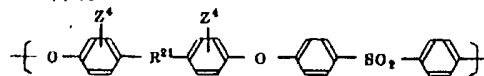


ここで、 $Z^1$ 、 $Z^2$ および $Z^3$ は同一もしくは異なり水素原子又は炭素数1~4のアルキル基好ましくはメチル基である。但し、 $Z^2$ 又は $Z^3$ のいずれか1つは炭素数1~4のア

ルキル基である、

で表わされる繰返し単位を有する重合体が好ましく用いられる。

また、ポリスルホンとしては芳香族ポリスルホン例えば



ここで $\text{Z}^1$ は水素、ハロゲン、炭素数1~4のアルキル又は炭素数1~4のアルコキシであり、 $\text{R}^2$ は炭素数8以下のアルキレンである、

で表わされる繰返し単位を有する重合体が好ましく用いられる。

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂としてはフェノールを主たる芳香族ヒドロキシ化合物成分としホルムアルデヒドを主たるアルデヒド成分として成る、一般にノボラック樹脂として知られているものが好ましく用いられる。

メラミン樹脂あるいは尿素樹脂としては、メラミン、又は尿素とホルムアルデヒドとを中性

不飽和ポリエステル樹脂としてはマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコールとを縮合せしめて得られた、いわゆるブレポリマーが好ましく用いられる。これらのブレポリマーは通常スチレン、メタクリル酸メチル、ジアリルフタレート等のビニルモノマーと配合して用いられる。

弾性体の未硬化物としては、例えば天然ゴムあるいはポリブタジエン、ポリイソブレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリクロロブレン等の合成ゴムの未加硫物が好ましく用いられる。

本発明の光安定化重合体組成物は、上記式(I)又は(II)の環状イミノエステルの少なくとも1種を、未反応の形態で上記の如き重合体マトリックス中に分散含有して成る。

本発明の光安定化重合体組成物は、上記式(I)又は(II)の環状イミノエステルを、好まし

あるいは弱アルカリ性の条件下で加熱反応させて得られるものが好ましく用いられる。

ポリウレタン樹脂としては、ブタンジオール、ジエチレングリコール等の低分子脂肪族グリコール、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキソテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、および脂肪族ポリエステルグリコール等の高分子グリコールより選ばれたグリコール成分と、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートおよびイソホロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネートより選ばれたジイソシアネート成分とを反応させて得られた、いわゆるブレポリマーが好ましく用いられる。

エポキシ樹脂としては、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン等の多価フェノール類とエポクロロヒドリンとの縮合物が好ましく用いられる。

くは重合体100重量部当たり、0.05~5重量部特に0.1~3重量部で含有することができる。

本発明の組成物は、一般に、上記環状イミノエステルの所定量と重合体を、該重合体が熱可塑性樹脂の場合には該重合体の熔融温度以上の温度で例えば熔融押出混合機によつて熔融混合するか、又は該重合体が熱硬化性樹脂である場合には、周囲温度で機械的に混合することによつて製造することができる。

混合されて製造された本発明の組成物は、例えば不定形の混合物として、小さな粒状体(チップ)としてあるいは成形手段を通じそのまま成形品として取得することもできる。不定形の混合物あるいはチップとして取得された本発明の組成物は、熔融成形法あるいは金型を用いる成形法に従つて成形品に変換できる。

本発明の組成物から成形品を製造するには、使用した重合体の熱的性質を考慮し、公知の方法例えば押出成形、射出成形、圧縮成形、真空加圧成形の如き成形法のいずれかを適宜用いる

ことができる。

本発明で用いられる環状イミノエステルは、前記米国特許第 4,291,152 号の明細書に記載されているとおり、ポリエステル末端水酸基と反応する能力を有している。該環状イミノエステルはこのように脂肪族水酸基と反応する能力を有しているのみならず、さらにアミノ基と反応する能力をも有している。

それ故、本発明の組成物を重合体として脂肪族水酸基又はアミノ基を有する重合体例えば末端水酸基を有するポリエステル、末端アミノ基を有するポリアミド等を用いて製造する場合には、環状イミノエステルが実質的に未反応の形態で含有されるように、該重合体と環状イミノエステルとを注意深く混合せしめることが要求される。本発明者の研究によれば、使用した環状イミノエステルの実質的な量が反応してしまっている重合体では、同じ環状イミノエステルが実質的に未反応の形態で含有されている本発明の組成物よりも、一般に吸収する紫外線の波

長領域が低波長側にずれる傾向を示し、それ故高波長側の紫外線を透過する傾向を持つことがはじめて明らかにされた。

反応した環状イミノエステルが、未反応の環状イミノエステルとは異なる紫外線吸収特性を示すのは、反応によつて開環することによるものと考えられる。

ポリエステル又はポリアミドを用いて本発明の組成物を製造する場合でも、末端基の主たる割合がカルボキシル基であるポリエステル又はポリアミド、あるいは末端水酸基又はアミノ基が該環状イミノエステルと反応性の無い末端封鎖基で封鎖されたポリエステル又はポリアミドを用いる場合には、環状イミノエステルを未反応の状態で含有する組成物を製造するのに特別の注意を払う必要のないことは理解されよう。

末端水酸基を有するポリエステル又は末端アミノ基を有するポリアミドを用いて本発明の組成物を製造する方法としては、これらの重合体の粒状ないし粉末状粒子を環状イミノエステル

の微粉末と乾式混合する方法が推奨される一つの方法である。また、熔融混合により製造する場合には、できるだけ短時間で混合を終了し速かに冷却するのが望ましい。

例えば、反応性末端水酸基を有するポリエステルを用いる場合の熔融混合は、下記式

$$\log t \leq -0.008T + 4.8$$

および

$$T_m < T < 320$$

ここで、 $t$ は熔融混合時間(秒)、 $T$ は熔融混合温度(°C)および $T_m$ はポリエステルの熔融温度(°C)である、

を満足するように、短時間で完了するようにするのが望ましい。

本発明の組成物は、上記の如き反応性末端を有する重合体を用いない場合には、上記した如く、重合体と環状イミノエステルとを特別の注意を払うことなく単に熔融混合せしめるか又は周囲温度で機械的に混合せしめることによつて容易に製造することができる。重合体中に含ま

れる水は混合時に環状イミノエステルと反応し得るので、使用する重合体はできるだけ水分含量の少ない状態で用いることが望ましい。

本発明の組成物から製造される成形品は、例えば繊維、フィルム、シート、プレート、パイプ、チューブ、各種容器、その他の各種成形品を包含する。

これら樹脂成形品の中、非晶性樹脂を用いた透明ないし半透明特に透明な成形品あるいは結晶性樹脂を用いた肉薄の透明ないし半透明、特に透明な成形品、例えばポリカーボネート製のフィルム、シート、プレート、チューブまたはパイプ；ポリエチレンテレフタレートもしくは全芳香族ポリエステル製のシートまたはフィルム；ポリ塩化ビニール製のシートまたはフィルム；ポリプロピレン製のフィルム；ポリエチレン製のシートまたはフィルム；メタクリル樹脂製プレート等は、後述するように種々の用途に用いられる。

本発明によれば、さらに、上記式(1)又は上

記式(H)で表わされる環状イミノエステルから選ばれる少なくとも1種の化合物を、紫外線による劣化を遅延もしくは防止する必要がある重合体成形品の中に又はその表面に、未反応の形態で、該劣化を遅延もしくは防止するに有効な膜で施用することを特徴とする、該重合体成形品を紫外線から保護する方法が提供される。

環状イミノエステルの重合体成形品に対する施用は、上記本発明の組成物から得られる上記成形品の如く、該重合体成形品の重合体中に予め該環状イミノエステルを未反応の形態で配合せしめておくことによつて行うことができ、また環状イミノエステルを含有しない重合体成形品を準備し、その表面に環状イミノエステルを含む被膜を形成せしめるかあるいは成形品中に環状イミノエステルを後から含浸させることによつて行うこともできる。

既に前述した如き従来公知の重合体にはそれ自体で紫外線に対してかなりの抵抗性を有しているものもある。しかしながら紫外線に長時間

照射されてなお材質の劣化を見せないものは殆どないと言つても過言ではない。紫外線に対する抵抗性は程度の差であつて紫外線によつて劣化を受けない素材は皆無とさえ言える。本発明の方法は、それ故、前述した如き全ての従来公知の重合体の成形品を、紫外線の劣化から保護する対象として包含する。本発明方法において、環状イミノエステルは該劣化を遅延又は防止するのに有効に作用する。その趣は、使用目的、使用環境等換言すれば紫外線の照射量に依存して変動せしめることができるが、通常成形品の重合体100重量部に対し0.05～5重量部とすることができる。

重合体成形品の表面に環状イミノエステルを含む被膜を形成せしめる場合には、通常環状イミノエステルおよび適当な重合体を含む溶液を調製し、この溶液を重合体成形品の表面に塗布あるいは流延することが好ましい。溶液を調製する際に用いられる重合体としては、メタクリル酸エステル系重合体が好ましく用いられる。

メタクリル酸エステル系重合体としてはメタクリル酸と炭素数1～8の脂肪族アルコールとのエステル例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシルのホモポリマー；あるいはこれらのメタクリル酸エステルと例えばアクリル酸、アクリル酸と炭素数1～8の脂肪族アルコールとのエステル、メタクリル酸、塩化ビニル、アクリロニトリルの如き、メタクリル酸エステル以外の共重合可能なビニル単量体とのコポリマーが好ましく用いられる。

溶液を調製する際に用いられる溶剤としては、環状イミノエステルおよびメタクリル酸エステル系重合体を溶解し得る有機溶媒が好ましく用いられる。かかる溶媒としては、例えばアセトン、メチルエチルケトンの如きケトン；酢酸エチルの如きエステル；テトラクロロエタン、ジクロロベンゼンの如き塩素化炭化水素；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセタミドの如きアミドが用いられる。溶液の調製は、環状イミノ

エステルの溶液とメタクリル酸系重合体の溶液とを、同一もしくは異なる有機溶媒を用いて別個に調製し次いで両者を混合することによつて行うこともできる。

溶液は、メタクリル酸エステル系重合体を約10～30重量％で含有することができ、また環状イミノエステルを該メタクリル酸エステル系重合体に対し約1～10重量％で含有することができる。

かかる溶液の塗布又は流延によつて重合体成形品の表面に環状イミノエステルを含む被膜を形成せしめるときには、環状イミノエステルを該成形品の重合体100重量部に対し0.05～1重量部とするのが好ましい。

溶液の塗布は、公知の方法に従つて例えばグラビアコーティング、リバースコーティングあるいはスプレーコーティング等によつて行うことができる。溶液の流延によつて製造したフィルムは重合体成形品にラミネートされる。

重合体成形品中に環状イミノエステルを後か

ら含浸せしめる場合には、環状イミノエステルの上記の如き有機溶媒中の溶液を調製し、該溶液中に、場合によつては適宜加温下に、重合体成形品を浸漬せしめることが行われる。

この場合、該溶液は環状イミノエステルを約0.1～5重量%で含有することができる。この含浸法による場合には、環状イミノエステルを該成形品の重合体100重量部に対し0.05～1重量部とするのが好ましい。

環状イミノエステルを未反応の形態で施用された重合体成形品は、紫外線を遮断する作用を有する。

本発明によれば、それ故、さらに、上記式(I)又は上記式(II)で表わされる環状イミノエステルから選ばれた少なくとも1種の化合物を未反応の形態で施用された重合体成形品で、紫外線により望ましくない影響を受ける対象物を紫外線から実質的に遮断することを特徴とする、該対象物を紫外線から保護する方法が提供される。

られる。

本発明方法によれば、例えばトマト、キュウリ、スイカ、メロン等の植物を紫外線から保護することができ、完熟を早めたり、生長を促進せしめたりする効果が得られる。

以下、実施例により本発明をさらに詳述する。実施例中の「部」は特にことわらないかぎり「重量部」を意味する。

また、化合物の紫外線吸収能の測定は溶媒としてテトラクロルエタンを用い、濃度 $5 \times 10^{-4}$  g / 100 ml, 光路長1 cmとし、日立330形自己分光光度計を用いて行なつた。

更に、樹脂成形品のサンシヤインウエザ-メーター劣化試験は次の様にして実施した。

サンシヤインウエザ-メーター(スガ試験機製のスタンダードサンシヤインウエザ-メーターWE-Sun-DC型)を用い、試料を光源(マツダサンシヤインカーボンを使用)の周囲に1分間1回転させながら試料に光照射を行つた。所定の時間毎にサンプルを取出し、その破断伸度

該重合体成形品は、紫外線から保護すべき対象物を紫外線から保護するのに適した形態を有しているべきであり、例えば面状体例えばフィルム、シート、プレート、又は中空体例えばチューブ、パイプ、容器等である。

また、該重合体成形品は、可視光に対し実質的に透明ないし半透明であることが好ましい。入射光量の約75%以上を透過するものは可視光に対し実質的に透明であると見做されまた入射光量の約40%以上で約75%よりも少ない量の透過をするものは可視光に対し実質的に半透明であるとみなされる。

例えば、透明ないし半透明好ましくは透明なフィルム又はシート、例えばポリエステル、ポリ塩化ビニル等のフィルム又はシートは、グリーンハウスあるいはパイプハウス用として好適に用いられ、野菜、園芸用植物等を紫外線から保護する。またその他養魚用ハウス、プール用ハウスのための屋外展張材料、日除け、ビーチパラソル用布又は布代用品等として好適に用い

及びフィルムヘーズを測定した。

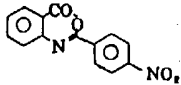
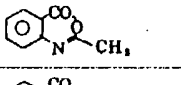
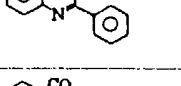
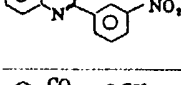
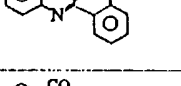
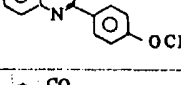
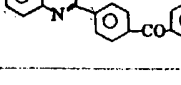
破断伸度劣化寿命は破断伸度(絶対値)が0%になる時間を外挿して求めた。

ここで、フィルムヘーズの測定はJIS-K6714に準じ積分球式BTRメーターにより求めた。

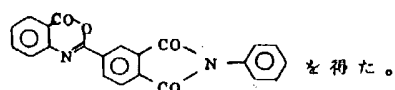
#### 実施例1～17

逆流冷却器、攪拌装置を備えた300 mlフラスコに無水イサト酸16.3 gとビリジン150 mlを入れ、約50℃に加熱攪拌して無水イサト酸をビリジンに溶解させ、次にp-ニトロ塩化ベンゾイル18.6 gを約10分間かけて滴下し、滴下終了後3時間加熱還流させた。反応混合物を0℃に冷却し、析出した結晶を分別し、この結晶を水でよく洗浄した後、熱風乾燥機を用いて120℃で4時間乾燥した。得られた結晶をトルエンから再結晶して2-p-ニトロフェニル-3,1-ベンゾオキサジーン-4-オン21 gを得た。

表 1 (その1)

|       | 化 合 物   | $\lambda_{\max}$<br>(nm) | $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ | $\lambda_s$<br>(nm) |
|-------|---|--------------------------|------------------------|---------------------|
| 実施例 1 |   | 328 ( 770 )              | 400                    |                     |
| " 2   |   | 304 ( 240 )              | 330                    |                     |
| " 3   |   | 322 ( 500 )              | 355                    |                     |
| " 4   |   | 328 ( 460 )              | 370                    |                     |
| " 5   |   | 328 ( 400 )              | 370                    |                     |
| " 6   |   | 333 ( 840 )              | 380                    |                     |
| " 7   |  | 322 ( 820 )              | 380                    |                     |

上記と同様にして 2-メチル-3,1-ベンゾ  
オキサジン-4-オン, 2-フェニル-3,1-  
ベンゾオキサジン-4-オン, 2-m-ニトロ  
フェニル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン,  
2-o-メトキシフェニル-3,1-ベンゾオキ  
サジン-4-オン, 2-p-メトキシフェニル  
-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン, 2-p  
-ベンゾイルフェニル-3,1-ベンゾオキサジ  
ン-4-オン, 2- $\alpha$ -ナフチル-3,1-ベン  
ゾオキサジン-4-オン, 2- $\beta$ -ナフチル-  
3,1-ベンゾオキサジン-4-オン, 2-p-  
フタルイミドフェニル-3,1-ベンゾオキサジ  
ン-4-オン,



これらの化合物の紫外線吸収剤としての特性  
を表 1 にまとめて示す。

表 1 (その2)

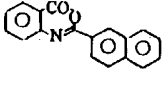
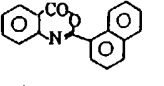
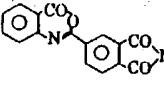
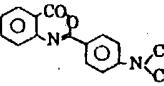
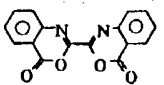
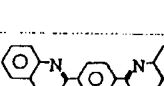
|       | 化 合 物   | $\lambda_{\max}$<br>(nm) | $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ | $\lambda_s$<br>(nm) |
|-------|---|--------------------------|------------------------|---------------------|
| 実施例 8 |  | 335 ( 860 )              | 380                    |                     |
| " 9   |  | 333 ( 600 )              | 385                    |                     |
| " 10  |  | 330 ( 350 )              | 390                    |                     |
| " 11  |  | 328 ( 600 )              | 370                    |                     |
| " 12  |  | 337 ( 820 )              | 370                    |                     |
| " 13  |  | 350 (1100)               | 385                    |                     |

表 1 (その3)

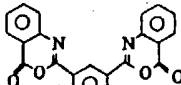
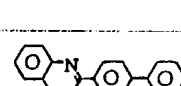
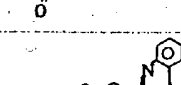
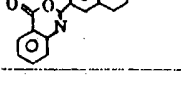
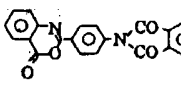
|        | 化 合 物  | $\lambda_{\max}$<br>(nm) | $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ | $\lambda_s$<br>(nm) |
|--------|--|--------------------------|------------------------|---------------------|
| 実施例 14 |  | 325 ( 770 )              | 360                    |                     |
| " 15   |  | 348 (1300)               | 395                    |                     |
| " 16   |  | 354 (1070)               | 400                    |                     |
| " 17   |  | 330 ( 730 )              | 400                    |                     |
| " 18   |  | 317 ( 730 )              | 360                    |                     |

表 1 において $\lambda_s$ は吸収を開始する波長を表わす。

表 1 に示す如く本発明の紫外線吸収剤は近紫外領域から吸収を開始し、300～400 nm の領域に $\lambda_{max}$ を有する。

#### 実施例 19～21

上記実施例 13 の化合物、実施例 15 の化合物および実施例 16 の化合物と同じ化合物を、それぞれ窒素気流中、昇温速度 8℃/min で、DTA-TG 熱分析に付し、熱減量開始温度及び融点を求めた。

測定結果を第 2 表に示した。

第 2 表

|        | 環状イミノエステル                              | 熱減量開始温度(℃) | 融点(℃) |
|--------|--|------------|-------|
| 実施例 19 | 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン)     | 315        | 320   |
| " 20   | 2,2'-p,p'-ジフェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン) | 368        | 380   |
| " 21   | 2,2'-(2,6-ナフチレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン) | 412        | 434   |

リドの代りに 4,4'-ジフェニルジカルボン酸ジクロリド、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジクロリドを夫々用い、その他の操作は上記と同様に行なつて、2,2'-p,p'-ジフェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン)(実施例 20 の化合物)、2,2'-(2,6-ナフチレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン)(実施例 21 の化合物)をそれぞれ得た。

#### 実施例 22～26

競流冷却器、攪拌装置を備えた 2 l フラスコに、2,5-ジアミノテレフタル酸と 4,6-ジアミノイソフタル酸との混合物(J. Polym. Sci., 60 ISSUE 169, 60 (1962) に従つて製造した) 8.7 g および無水酢酸 1.5 g を入れ攪拌しながら 1 時間加熱還流させた。次いで水冷し析出した結晶を分別し、これを o-ジクロルベンゼンより再結晶して、2-8-ジメチル-4 H, 6 H-ベンゾ(1,2-d:5,4-d')ビス-(1,3)-オキサジノン-4,6-ジオンと 2,7-ジメチル

上記結果は、本発明で用いられる環状イミノエステルが高い融点を有し、かつ該融点の近傍まで重量減を起こさず安定であることを示している。

上記実施例 19 の化合物は次のようにして製造した。

アントラニル酸 14.0 部および炭酸ナトリウム 11.7 部を水 250 部に溶解し、該水溶液にテレフタル酸ジクロリド 10.1 部をアセトン 60 部に溶解した溶液を 20～30℃で攪拌下で滴下した。滴下後室温で 2 時間、更にアセトン還流下で 1 時間反応させた。次いで濃塩酸を加え反応系を酸性にして過、乾燥して 19.1 部のテレフタロイルビスアントラニル酸を得た。

次に該化合物の全量に無水酢酸 100 部を加え無水酢酸の還流下で 2 時間反応させた。反応物を冷却後、過、乾燥して 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン) 15.5 部を得た。

また、上記反応においてテレフタル酸ジクロ

-4 H, 9 H-ベンゾ(1,2-d:4,5-d')ビス-(1,3)-オキサジノン-4,9-ジオンとの混合物 5.6 g を得た。

上記と同様にして相当するジアミノジカルボン酸を用いて、6,6'-ビス(2-メチル-4 H, 3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン)、6,6'-メチレンビス(2-メチル-4 H, 3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン)カルボニルビス(2-メチル-4 H, 3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン)を得た。また、6,6'-メチレンビス(2-フェニル-4 H, 3,1-ベンゾオキサジノン-4-オン)は、3,3'-ジカルボキシ-4,4'-ジアミノフェニルメタンをピリジン中で塩化ベンゾイルと反応させて合成した。

これら化合物の紫外線吸収剤としての紫外線吸収特性を第 3 表に示す。

第 3 表

|        | 化 合 物 | $\lambda_{\max}^{1\%}$<br>(nm) | $\lambda_{\max}^{1\%}$<br>(nm) |
|--------|-------|--------------------------------|--------------------------------|
| 実施例 22 |       | 358 (120)                      | 390                            |
| " 23   |       | 324 (170)                      | 340                            |
| " 24   |       | 326 (560)                      | 355                            |
| " 25   |       | 332 (430)                      | 360                            |
| " 26   |       | 322 (270)                      | 380                            |

## 実施例 2 7

極限粘度( $\eta$ ) 0.64 (オークロロフェノール  
中 35℃で測定して求めた)のポリエチレンテ

出し、約 10℃の冷却ドラムで急冷し、未延伸フィルムを得た。次いで 90℃で一軸方向に 3.5 倍延伸した後、それと直角方向に 100℃で 3.5 倍延伸し、更に 200℃で 30 秒間熱処理し、125μの 2 軸延伸フィルムを得た。

比較として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン 1.0 部を混合したポリエチレンテレフタレートフィルム(比較例 1)、及び紫外線吸収剤を含まないポリエチレンテレフタレートフィルム(比較例 2)を用いた。これらのフィルムはいずれも上記と同一条件で作成した。

フィルム押出し時の状況、得られたフィルムの極限粘度及び耐光性等を評価し、その結果を第 4 表にまとめて示す。

レフタレートチップ 100 部と 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) 1.0 部をドライブレンドし、2 軸エクストルーダーを用いて温度 280℃、平均滞留時間約 5 分で、T-ダイより溶融押出し、約 10℃の冷却ドラムで急冷し、厚さ約 800μの非晶性フィルムを得た。この際、昇華による発煙は全く起こらなかった。得られたフィルムを 80℃の温度で 3.5 × 3.5 倍の延伸倍率で同時二軸延伸し、次いで熱風乾燥機を用いて 180℃で 2 分間熱処理して延伸フィルムを得た。得られたフィルムは 385nm 以下の紫外線を完全に吸収した。

## 実施例 2 8 ~ 3 6 及び比較例 1, 2

極限粘度 0.65 のポリエチレンテレフタレートチップ 100 部と第 4 表に示す化合物のそれぞれ 1.0 部とをドライブレンドし、乾燥したのち、2 軸エクストルーダーを用いて温度 270℃、平均滞留時間約 1 分で T-ダイより溶融押

第 4 表

|        | 化 合 物 (安定剤)   | 押出し<br>時の<br>状 況 | フ イ ル ム 物 性                  |                   |
|--------|---|------------------|------------------------------|-------------------|
|        |   |                  | サンシャインウェル<br>メーター 劣化試験<br>時間 | ヘーズ<br>劣化試験<br>時間 |
|        |   |                  | 時間                           | 時間                |
| 実施例 28 | 2,2'-ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)                            | 良好               | 0.65 14000                   | 5000              |
| " 29   | 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)                     | "                | 0.65 14500                   | 7000              |
| " 30   | 2,2'-m-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)                     | "                | 0.64 13500                   | 6500              |
| " 31   | 2,2'-(2,6-ナフチレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)                 | "                | 0.65 15000                   | 7500              |
| " 32   | 2,2'-(4,4'-ジフェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)               | "                | 0.65 15000                   | 7500              |
| " 33   | 2,8-ジメチル-4H,6H-ベンゾ[1,2-d:5,4-d']ビス[1,3]-オキサジン-4,6-ジノン | "                | 0.64 8000                    | 4000              |
| " 34   | 6,6'-メチレンビス(2-フェニル-4H,3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)              | "                | 0.63 9000                    | 4800              |
| " 35   | 2-p-ニトロフェニル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン                         | "                | 0.62 7500                    | 4000              |
| " 36   | 2-ナフチル-3,1-ベンゾオキサジン-4-オン                              | "                | 0.62 6000                    | 3500              |
| 比較例 1  | 2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン                                     | 発煙大              | 0.52 2000                    | 1500              |
| " 2    | な し   | 良好               | 0.62 800                     | 700               |



第4表の結果から、本発明の環状イミノエステルを添加したフィルムは、通常の紫外線吸収剤を添加した比較例1のフィルムに比べ、押出加工が容易であり（添加剤の揮散性が小さい）、かつ、機械的性質（破断伸度）及び光線透過性（ヘーズ）のいずれの面からもすぐれた耐候性を示すことがわかる。

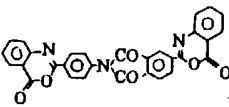
#### 実施例37～39及び比較例3

2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンから導かれてなるポリカーボネート（数平均分子量約2万5千）100部に下記第5表に示す化合物0.5部をドライブレンドし、T-ダイより溶融押出し、厚さ約400 $\mu$ のフィルムを得た。この際製膜時の発煙は全くなかった。得られたフィルムの物性及びサンシヤインウエザーメーターによつて500時間光照射した後のフィルムの物性を測定し、その結果を第5表にまとめて示す。

尚、比較として、紫外線吸収剤を添加しない

フィルムについても上記と同様の試験を実施し、その結果を第5表に併記する。

第5表

|       | 化 合 物  | 押出しフィルムの物性 |           | 500 hr 光照射後のフィルムの物性 |           |
|-------|--|------------|-----------|---------------------|-----------|
|       |  | 破断伸度(%)    | 強度(kg/md) | 破断伸度(%)             | 強度(kg/md) |
| 実施例37 | 2,2'-(2,6-ナフタレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)  | 135        | 7.3       | 99                  | 5.6       |
| " 38  | 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)  | 128        | 6.9       | 82                  | 5.5       |
| " 39  |  | 131        | 7.0       | 76                  | 5.4       |
| 比較例3  | なし   | 137        | 7.2       | 11                  | 5.4       |

第5表の結果から本発明の環状イミノエステルを添加混合したフィルムは耐候性にすぐれていることがわかる。

#### 実施例40～42および比較例4

極限粘度1.12のナイロン-6チップ100部に第6表に示した環状イミノエステルの所定量をそれぞれドライブレンドした。これらのブレンド物それぞれからエクストルーダーを用いて、温度約260℃で溶融押出して厚さ約500 $\mu$ のシートを作成した。この成形時、発煙は全く観察されなかつた。このシートをウエザーメーター中で150時間耐光試験した後の黄変の有無を第6表に示した。

比較として、環状イミノエステルを添加しないフィルムを用いた。

第6表

|       | 環状イミノエステル                             | 添加量  | 黄変の有無 |
|-------|---------------------------------------|------|-------|
| 実施例40 | 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)     | 0.5部 | 黄変なし  |
| 41    | 2,2'-p,p'-ジフェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) | 0.4部 | "     |
| 42    | 2,2'-(2,6-ナフタレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) | 0.4部 | "     |
| 比較例4  | —                                     | —    | 黄変あり  |

#### 実施例43～46および比較例5

ポリ塩化ビニル100部、ジオクチルフタレート5.0部、ステアリン酸0.4部、Mark AC 143（アデカ・アーガス社製Ba-Zn系安定剤）1部、及び第7表に示した環状イミノエステルの所定量をロール上で混練した。得られた各組成物を厚さ約1mmのシートに成形した。該シートのウエザーメーター中での耐光試験結果を第7表に示した。

第7表

|       | 環状イミノエステル                             | 添加量(部) | 脆化時間(hr) |
|-------|---------------------------------------|--------|----------|
| 実施例43 | 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)     | 0.2    | 870      |
| " 44  | 2,2'-ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)            | 0.2    | 720      |
| " 45  | 2,2'-p,p'-ジフェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) | 0.15   | 690      |
| 比較例5  | —                                     | —      | 310      |

脆化時間は、伸度が初期値の10%になるまで低下する時間によつて求めた。

## 実施例 4 6 及び比較例 6

無水マレイン酸 7.8 部、無水フタル酸 1.7 8 部およびプロピレングリコール 1.6 7 部を窒素気流中 150 ~ 160 °C まで徐々に加熱してこの温度で 1 時間保持し、更に約 1 時間を要して反応温度を徐々に約 210 °C まで上げた。この後 140 °C に冷却し、ヒドロキノン 0.0 6 部を加えた。これにスチレン含有量が 3.7 wt% となるようにスチレンを加えてよく混合し、不飽和ポリエステル樹脂 5.5 0 部を得た。この不飽和ポリエステル樹脂 2.0 部に過酸化ベンゾイル 0.4 部、ジメチルアニリン 0.1 部、及び 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) 0.2 部を加えて周囲温度でよく混合し、該樹脂液をガラス繊維クロスに塗布しブリブレッグを得た。次いでこのブリブレッグを 3 枚重ね合せて圧着し、70 °C で硬化させて FRP 板を得た。得られた FRP 板をウエザーメーター中で 300 時間耐光性試験に付したところ、全く黄変は見られなかった。

末端 COOH のポリエステル樹脂を得た。

次いで上記ポリエステル樹脂の粉砕物 1.0 0 部に、酸化チタン 4.2.8 部、トリグリシジルイソシアメレート 8.5 部及び第 8 表に示した環状イミノエステルの粉末 0.6 部をよくドライブレンドし、これをさらに粉砕して粉体塗料を作成した。該粉体塗料をステンレス製板上に塗布し、これを 160 °C で 2 時間焼付した。得られた塗膜についてウエザーメーター中で耐光性試験を実施し、表面光沢の変化を測定した。結果を第 8 表に示した。

第 8 表

|        | 環状イミノエステル                             | 光 沢 (%) |          |
|--------|---------------------------------------|---------|----------|
|        |                                       | 初 期     | 250 hr 後 |
| 実施例 47 | 2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)     | 8.8     | 8.3      |
| " 48   | 2,2'-p,p'-ジフェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) | 8.5     | 8.1      |
| 比較例 7  | —                                     | 8.9     | 6.1      |

光沢は、角度 60° の鏡面光沢度計を用いて測定した。

また比較として 2,2'-p-フェニレンビス

(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン) を添加しない他は上記と全く同様にして FRP 板を作成した。このものは上記と同じ 300 hre の耐光性試験により黄変した。

## 実施例 4 7, 4 8 及び比較例 7

ジメチルテレフタレート 1.7 5 部、エチレングリコール 6.2 部、ネオペンチレングリコール 1.0 4 部、酢酸カルシウム 0.1 8 部、三酸化アンチモン 0.0 9 部を常圧下 230 °C まで徐々に昇温してエステル交換反応させ、次いでこれにトリメチルホスフェート 0.1 8 部及びアジピン酸 1.4.6 部を加え、温度を 275 °C に昇温して窒素気流中常圧下 30 分、約 5.0 mmHg の減圧下 15 分、更に 1 mmHg 以下の高真空下で約 80 分間重合反応を行なった。次に反応系を窒素気流により常圧にもどして無水トリメリット酸 1.4.4 部を添加し同温度(275 °C)で約 20 分間反応させた。冷却後該ポリマーを粉砕して

## 実施例 4 9

実施例 2 8 及び比較例 2 で作成したポリエステルフィルムを、パイプハウス(間口 3.5 m、奥行 1.2 m、高さ 2.2 m)の被覆用フィルムとして用い、該パイプハウス内に畦間 5.0 cm で 2 畦(高さ 3.0 cm、巾 1 m、奥行 1.2 m)作り、次いで該畦にトマト苗(品種若潮)を株間 5.0 cm になるようにして 5.0 株を株定植した(2月 25 日)。このパイプハウス内の湿度は換気扇によつて外気と通じることにより制御した。5 月下旬までの 5.0 株の平均としてのトマトの生育状況及び 1 株当りのトマトの重量別収穫量を第 9 表及び第 10 表に夫々示した。

本発明の紫外線吸収剤の紫外線遮へい作用により、トマトの生育が促進されているのがわかる。

第 9 表

| 調査日<br>調査項目       | 3月18日      |           |            | 4月11日      |           |            | 5月5日       |           |            |
|-------------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|
|                   | 草丈<br>(cm) | 葉数<br>(枚) | 葉長<br>(cm) | 草丈<br>(cm) | 葉数<br>(枚) | 葉長<br>(cm) | 草丈<br>(cm) | 葉数<br>(枚) | 葉長<br>(cm) |
| 実施例 49<br>用いたフィルム | 100.6      | 17.9      | 36.5       | 136.2      | 24.7      | 40.9       | 182.1      | 31.3      | 42.7       |
| 比較例 8             | 91.3       | 14.8      | 35.0       | 125.8      | 22.5      | 39.5       | 171.5      | 28.2      | 41.0       |

特開昭59- 12952 (19)

第 10 表

|        | 用いた<br>フィルム | 1つの果重<br>個数<br>重量(g) | 170g以上      | 170g未満<br>120g以上 | 120g未満     |
|--------|-------------|----------------------|-------------|------------------|------------|
|        |             |                      | 7.5<br>1534 | 3.7<br>580       | 0.4<br>37  |
| 実施例 49 | 実施例<br>28   | 個数<br>重量(g)          |             |                  |            |
| 比較例 8  | 比較例<br>2    | 個数<br>重量(g)          | 5.8<br>1184 | 4.5<br>651       | 1.4<br>152 |

④ 5月27日までの1株当りのトマトの果重別収量

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田 純 博



PAT-NO: JP359012952A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59012952 A

TITLE: PROTECTION FROM ULTRAVIOLET RAYS  
USING NOVEL ULTRAVIOLET  
LIGHT ABSORBER

PUBN-DATE: January 23, 1984

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

OKUMURA, NORIYA  
ICHIHASHI, TETSUO  
MATSUMURA, SHUNICHI  
INADA, HIROO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TEIJIN LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP57122177

APPL-DATE: July 15, 1982

INT-CL (IPC): C08K005/35, C07D265/22 , C07D413/04

US-CL-CURRENT: 524/96

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a photostabilized polmer composition highly resistant to heat and oxidation, free from bleeding out, having been prevented from deterioration by shielding ultraviolet light, by incorporating a cyclic imino ester as an ultraviolet light absorber in a polymer of high melting point.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained

by incorporating (A)  
100pts.wt. of a polymer (e.g., a thermoplastic resin) with  
(B) as an  
ultraviolet light absorber, pref. 0.05~5pts.wt. of a  
compound in the form  
of unreacted condition, selected from cyclic imino esters  
of formula I (X' is a  
divalent aromatic group; n is 1, 2 or 3; R<sup>1</sup> is  
n-valent hydrocarbon)  
or formula II (A is expressed by formula III or IV;  
R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup>  
are each monovalent hydrocarbon; X<sup>2</sup> is a  
tetravalent aromatic group)  
[e.g., 2-methyl-3,1-benzoxazine-4-one or 2,8-dimethyl-  
4H,6H-benzo (1,2-d;  
5,4-d')bis-(1,3)-oxazine-4,6-dione], followed by kneading  
under molten state.

COPYRIGHT: (C)1984, JPO&Japio